

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-183919

(43)Date of publication of application : 15.07.1997

(51)Int.Cl.

C09C 3/10

C09C 1/36

C09D 7/12

C09D 7/12

(21)Application number : 07-343162

(71)Applicant : AJINOMOTO CO INC

(22)Date of filing : 28.12.1995

(72)Inventor : TANAKA SUKEYUKI
OKAYASU HISAAKI
SUGIYAMA SAE

(54) TREATED PIGMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a treated pigment which is made resistant to segregation of the constituent inorganic pigment from the constituent organic pigments by mixing an organic pigment treated with a dispersant having a basic functional group with an inorganic pigment treated with a dispersant having an acidic functional group.

SOLUTION: An organic pigment treated with 1-200wt.%, based on the pigment, urethane-type polymer dispersant having a basic functional groups, an average molecular weight of 1,000-100,000 and an amine value of 5-200mgKOH/g is mixed with an inorganic pigment treated with 1-200wt.% based on the pigment, polymer dispersant having acidic functional groups and a molecular weight of 300 or above.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3525234

[Date of registration]

27.02.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-183919

(43) 公開日 平成9年(1997)7月15日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 C 3/10	P C B		C 0 9 C 3/10	P C B
1/36	P A X		1/36	P A X
C 0 9 D 7/12	P S K		C 0 9 D 7/12	P S K
	P S L			P S L

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-343162

(22) 出願日 平成7年(1995)12月28日

(71) 出願人 000000066

味の素株式会社

東京都中央区京橋1丁目15番1号

(72) 発明者 田中 祐之

神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社中央研究所内

(72) 発明者 岡安 寿明

神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社中央研究所内

(72) 発明者 杉山 佐枝

神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 処理顔料

(57) 【要約】

【課題】 無機顔料並びに有機顔料とを混合した後に、無機顔料と有機顔料の色分かれが起こらない塗料組成物を提供する。

【解決手段】 有機顔料および無機顔料を各々別々に塩基性官能基を有する分散剤及び酸性官能基を有する分散剤で処理しこれらを混合する。

【効果】 色別れの少ない塗料組成物が得られるようになった。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩基性官能基を有する分散剤で処理された有機顔料および酸性官能基を有する分散剤で処理された無機顔料からなる処理顔料。

【請求項2】 塩基性官能基を有する分散剤および酸性官能基を有する分散剤が、高分子分散剤であることを特徴とする請求項1記載の処理顔料。

【請求項3】 塩基性官能基を有する分散剤が、ウレタン系高分子分散剤であることを特徴とする請求項1記載の処理顔料。

【請求項4】 酸性官能基を有する分散剤が、カルボン酸またはその塩、スルホン酸またはその塩、を有する高分子分散剤であることを特徴とする請求項1記載の処理顔料。

【請求項5】 請求項1乃至4記載の処理顔料、溶剤及び樹脂よりなる塗料組成物。

【請求項6】 樹脂がウレタン、アクリル、ポリエステルまたはアルキド樹脂であることを特徴とする請求項5の塗料組成物。

【請求項7】 無機顔料が二酸化チタンであることを特徴とする請求項1乃至6記載の塗料組成物。

【請求項8】 有機顔料がフタロシアニン、ジオキサジンバイオレットまたはカーボンブラックであることを特徴とする請求項1乃至6記載の塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無機顔料並びに有機顔料とを混合した塗料組成物の色分かれ防止法に関する。

【0002】

【従来の技術】着色塗料、印刷インキ、カラープラスチック成形品等の製造において、顔料として無機顔料および有機顔料を併用する場合、樹脂およびその他の原料に無機顔料ならびに有機顔料を適当な分散機械を用いて均一に分散させ、顔料の分散した塗料組成物を得ている。このようにして得られる塗料組成物は、着色塗料などとしてそのまま最終製品として流通におかれる場合もあり、また成形工程を経てカラープラスチック成形品などとして流通におかれることもある。

【0003】因みに、着色塗料は、樹脂などの塗膜形成主要素、主要素に少量加えられる塗膜形成副要素（以上、両要素は併せて塗膜要素（不揮発分）と称される）、および溶剤または希釈剤の塗膜助要素（塗膜要素および塗膜助要素は併せて透明塗料（展色剤）と称される）に顔料を加え、混練して製造される。また、印刷インキは、樹脂を溶剤に溶解した展色剤に顔料を加えて製造される。さらに、家庭用品などから建築材料などまで広く使用されているカラープラスチック成形品は、樹脂と着色用顔料を混練することにより製造されるものである。いずれも、製造中に顔料を樹脂およびその他の原料

に均一に分散させる工程が含まれる。

【0004】しかし、上の様な無機顔料および有機顔料を分散させた塗料組成物を製造する際の最大の問題点は、塗料組成物の貯蔵や塗布中に塗料組成物の色調が変化し易いことにある。このような色調の変化（色分かれ）は塗料組成物中で、無機顔料と有機顔料が分離してしまうことが原因と考えられる。この色分かれは、上記の他に様々な工程で起こり得る。例えば、顔料の分散工程、またはカラープラスチックの成型工程において起こる。その結果、製造工程中のトラブル、または最終的に得られる塗膜や製品の光沢、着色力、鮮映性の低下、色分かれ、フローティング、など好ましくない現象を生ずることが知られている。

【0005】この色分かれの要因と考えられるものとしては、1）配合されている顔料の相対的な動き安さの違い、2）乾燥途中の塗料中に生じる対流、3）配合されている複数顔料のうちの特定の顔料の凝集などが知られている。これらを防ぐために、例えば（a）塗料の対流を防ぐためにアルキルシリコンなどの界面活性剤を添加する方法、（b）アミノ基やカルボキシル基を有するポリマーや長鎖脂肪族化合物を顔料粒子に吸着させて、複数の顔料どうしにゆるい好ましい程度のコフロキュレーションを生じさせ色分かれを防止する方法、等が知られている。しかしながら（a）の方法で用いられるアルキルシリコンは、リコート性を損なうことが多く使用が制限され、（b）の方法で用いられるアミノ基やカルボキシル基を有するポリマーや長鎖脂肪族化合物は色分かれ防止の効果が小さく、樹脂により効果が失われるといった問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】着色塗料、印刷インキ、カラープラスチック成形品等の製造において樹脂並びにその他の原料と、無機顔料並びに有機顔料とを混合した後に、無機顔料と有機顔料の色分かれが起こらない方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明者は無機顔料と有機顔料の色分かれを防止する為に、あらかじめ有機顔料を塩基性官能基を有する分散剤で処理するとともに、無機顔料を酸性官能基を有する分散剤で処理することにより、課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は、塩基性官能基を有する分散剤で処理された有機顔料および酸性官能基を有する分散剤で処理された無機顔料からなる処理顔料である。本発明において上記分散剤は高分子分散剤であることが好ましく、特に塩基性官能基を有する分散剤がウレタン系高分子分散剤、酸性官能基を有する分散剤が、カルボン酸またはその塩、スルホン酸またはその塩、を有する高分子分散剤であると効果が著しい。また、本発明

は上記の処理顔料を溶剤、樹脂と配合させた塗料組成物である。樹脂の中でもウレタン、アクリル、ポリエステルまたはアルキド樹脂に配合すると効果が著しい。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明で用いる無機顔料は、二酸化チタン、酸化鉄、硫化カドミウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、硫酸バリウム、クレー、タルク、黄鉛などが挙げられるが、顔料表面のpHが6~10の比較的塩基性の高い二酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機顔料が好適である。

【0009】一方、本発明で用いる有機顔料としては、カーボンブラック（本発明においては、従来無機顔料とされるカーボンブラックも有機顔料として扱う）、アゾ系、ジアゾ系、縮合アゾ系、チオインジゴ系、インダンスロン系、キナクリドン系、アントラキノン系、ベンゾイミダゾロン系、ペリレン系、ペリノン系、フタロシアニン系、ハロゲン化フタロシアニン系、アントラピリジン系、ジオキサジン系などの有機顔料が挙げられる。いずれの有機顔料においても適応は可能であるがより色分かれのほげしいカーボンブラック、フタロシアニン系、ジオキサジン系を用いた場合が特に著しい効果が上げられる。

【0010】本発明に用いる塩基性官能基を有する分散剤は、一般的にアミノ基を有する分散剤である。特に本発明の塗料分野で用いられる分散剤は、一般的に平均分子量が300以上の高分子タイプの分散剤であり、本発明においても高分子タイプが好適である。これは一般的に分散安定性の点で優れているとされる高分子タイプが塗料を製造するのに有利であるからである。

【0011】上記の高分子タイプの分散剤を具体的に説明すると、次のような物があげられる。

1) ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基の1部を水酸基を1個有する化合物と反応させ、更に未反応の一部をイソシアネート基を両末端に活性水素を有する化合物とを反応させ、次に上記反応において未反応のイソシアネート基を活性水素を有する置換基、および第3級アミノ基又は複素環基を有する化合物を反応させて得られる分散剤。

2) モノカルボン酸化合物にモノエポキシ化合物、酸無水物およびラク톤を反応させて得られる分子末端に水酸基を有するポリエステル、または、一価アルコールを有する化合物に、モノエポキシ化合物およびラクトン類、場合によってはさらに酸無水物を反応させて得られる分子末端に水酸基を有するポリエステルに、ジイソシアネート化合物を反応させ、さらにヒドロキシル基含有共重合性単量体を反応させてポリエステルマクロマーを得るか、または、上記ポリエステルはいずれかに酸無水物を反応させ、グリシジル（メタ）アクリレートに反応させてポリエステルマクロマーを得、さらに、上記ポリエステルマクロマーのいずれかに3級アミノ基含有共重

合単量体を共重合して得られる分散剤。

3) モノカルボン酸化合物とラク톤の反応物、モノカルボン酸化合物と酸無水物およびモノエポキシ化合物との反応物、一価アルコールと酸無水物およびモノエポキシ化合物との反応物、一価アルコールとラク톤の反応物に酸無水物を反応させて得られる化合物、または、重合性ビニル基含有モノマーをカルボキシル基およびメルカプト基を有するラジカル連鎖移動剤を用いて重合して得られる片末端にカルボキシル基を有する化合物にのいずれかと、ポリエポキシ化合物を反応させ、ついで分子中に2級アミノ基を1個有する有機アミノ化合物を反応させて得られる分散剤。

なお、これらの3種類の分散剤は、それぞれ(1)は特公平2-19844に、(2)は特開平4-227774に、(3)は特願平7-250953に記載されているものである。

【0012】上記の分散剤の平均分子量は、1,000~100,000の範囲にあることが望ましい。平均分子量が、1,000未満の場合は、顔料に吸着した分散剤のポリマー成分が立体反発層として充分でなく、分散粒子の再凝集が起こるため好ましくない。また、平均分子量が、100,000を越えるようにしても再現性良く製造する事が困難であり、且つ顔料分散剤の数平均分子量が、100,000を越えると、逆に凝集剤として作用する場合があります。さらに、上記の分散剤のアミン価は5~200mg KOH/gの範囲にあることが望ましく、アミン価が5mg KOH/g未満の場合は、顔料表面への吸着力が不足するため分散剤が顔料表面から脱着しやすくなり、分散安定性の低下を生ずるため好ましくない。また、分散剤のアミン価が200mg KOH/gを越える場合、顔料表面へ吸着した分散剤の吸着成分に対する立体的反発層の比率が過小となり、十分な顔料分散安定性が得られない上に、塗膜等の耐水性、耐候性、密着性等の性能を低下させる原因となるので好ましくない。

【0013】この中で上記(1)および(2)に記載された分散剤は、分子中にウレタン結合を有する物であるが、この中でも、平均分子量が500~10000で、アミン価が5~200mg KOH/gの範囲にある分散剤を用いると効果が高い。

【0014】塩基性官能基を有する分散剤の市販の商品としては、EFKAケミカル社製のEFKAポリマー400、EFKAポリマー401、EFKAポリマー402、EFKAポリマー403、EFKA-46、EFKA-47、EFKA-49、サンノブコ社製テキサホール277、ヘキストジャパン社製Additol XL203、ビッケミー社製Disperbyk160、161、162、163、164、165、166、等が挙げられるが中でも、EFKAケミカル社製EFKA-46、EFKA-47、EFKA-49やビッケミ

一社製Disperbyk160、161、162、163、164、165、166が好ましい。

【0015】酸性官能基を有する分散剤は、カルボン酸もしくはその塩、またはスルホン酸もしくはその塩を有するものであればよく、より好ましくは分子量300以上の高分子タイプが好ましい。

【0016】具体的にはナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物Na塩、ポリエステルアミン塩、カルボキシル基含有ポリエステル等が挙げられる。これらのポリエステルは分子量が約350～8000であるのが適切であり500～5000であるのが好ましい。

【0017】上記の内、カルボキシル基含有ポリエステルは次のような方法で製造できる。すなわち、酢酸、プロピオン酸、カプリル酸、ノナン酸、カプリン酸、オクチル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソノナン酸、アラキン酸等の脂肪族モノカルボン酸、安息香酸、p-ターシャリーブチル安息香酸等の芳香族モノカルボン酸等の-COOH基を1個有する化合物に、p-トルエンスルホン酸またはジブチルスズラウレート等をイニシエーターとしてプロピオラクトン、バレロラクトン、カプロラクトンまたはそれらの置換誘導体を約100～180℃の温度にて反応させることにより得ることができる。

【0018】ポリエステルの他の例として、-COOH基を1個を有する化合物の存在下でグリコールと二塩基酸の縮合により得られるものもあげられる。

【0019】酸性官能基を有する分散剤の市販の商品としては、花王社製ディモールN、ディモールNL、ディモールRN、第一工業製薬社製ラベリン、ミヨシ油脂社製ディスパール40、ライオン社製ポリティN-100、ゼネカ社製ソルスパス3000、ビックケミー社製Disperbyk110、Anti-Terra203、204、味の素社製アジスパーPA111などが挙げられる。

【0020】本発明の酸性官能基を有する分散剤および塩基性官能基を有する分散剤（以後、両者を併せて本発明に用いる分散剤とする）は、通常、顔料に対して1～200重量%使用される。本発明に用いる分散剤は、差し支えがなければ分散剤を製造するための反応に用いた反応溶媒を除去しないままの合成反応液の形態でもよい。

【0021】本発明の処理顔料を得るには、有機顔料及び無機顔料をそれぞれ上記に説明した分散剤で処理し、処理した顔料を混合すればよい。処理方法としてはヘンシェルミキサーなどを用いる乾式法、溶剤中で処理した後、溶剤を除去する湿式溶剤法を用いることができる。また、処理した顔料の混合は、通常の攪拌装置を用いれば良く、例えば、ロールミル、ボールミル、サンドグラインドミル、ペイントシェーカー、ニーダー、ディゾル

バー、超音波分散機などがあげられる。また、顔料を処理する際に更に、本発明で用いる樹脂及び溶剤を加えてもよい。この場合の混合方法は、塗料分野で通常に用いられるインテグラルブレンド法を用いればよい。

【0022】湿式溶剤法で用いる溶剤には限定されないが、トルエン、キシレン、高沸点石油炭化水素、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタンなどの炭化水素系溶剤、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素系溶剤、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ブチルエーテル、ブチルエチルエーテル、ジグリムなどのエーテル系溶剤、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、2-メトキシプロピルアセテートなどのエステル溶剤、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール溶剤エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルキレングリコールのモノエーテル系溶剤の他、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶剤、等が挙げられ、これは目的とする塗料組成物の用途により適宜選択され、またこれらは単独または2種以上を混合して適宜使用することができる。

【0023】さらに、本発明の塗料組成物を得るためには、上記で得られた処理顔料を溶剤及び樹脂と混練すればよい。混練方法としてはインテグラルブレンド法等通常の方法を用いることができる。

【0024】本発明の塗料組成物を製造するために用いる樹脂は、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂、塩化ビニル、ポリエチレン樹脂等が挙げられる。より好ましくは、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂が特に最適である。

【0025】本発明の塗料組成物を製造するために用いる溶剤は、上記湿式溶剤法で用いる溶剤を用いることができる。これらは塗料組成物の用途により適宜選択され、またこれらは単独または2種以上を混合して適宜使用することができる。

【0026】インテグラルブレンドで用いる混合機としては、ロールミル、ボールミル、サンドグラインドミル、ペイントシェーカー、ニーダー、ディゾルバー、超音波分散機などを、塗料組成物それぞれの用途に応じて用いることができる。

【0027】一方、先に説明したように、直接、塩基性官能基を有する分散剤、有機顔料、溶剤及び樹脂からなる塗料用組成物（分散ペースト）、並びに酸性官能基を有する分散剤、無機顔料、溶剤及び樹脂からなる塗料用

組成物（分散ペースト）をそれぞれインテグラルブレンド法等を用いて製造し、これらを混合して本発明の塗料組成物を製造しても構わない。この場合の混合には、ロールミル、ボールミル、サンドグラインドミル、ペイントシェーカー、ニーダー、ディゾルバー、超音波分散機などを用いればよい。

【0028】本発明の塗料組成物は、その製造に当り溶剤の量を適宜加減することにより、そのまま使用に供し得る濃度のものとして流通に置くこともできるし、また濃厚物の形態で流通に置き、購入者において溶剤で薄めて適当な濃度に調整して使用することもできることはもちろんである。

【0029】

【実施例】以下、製造例、実施例、比較例により本発明を具体的に説明する。尚、各例における「部」及び「%」はいずれも重量基準によるものとする。

【0030】（A）分散剤の合成

製造例1. 酸性官能基を有する分散剤の合成例

温度計、攪拌機、窒素導入口、還流管及び水分離器を備えた反応フラスコ内に、キシレン（純正化学製）30.0部、1,2-ヒドロキシステアリン酸（純正化学製）300.0部及びテトラブチルチタネート（東京化成製）0.1部を仕込み、窒素気流下で160℃まで4時間かけて昇温した。さらに160℃で4時間加温し（この時の酸価は20mg KOH/g程度であった）、キシレンを160℃で溜去した。次いで、室温まで冷却し、加熱反応中に生じた水を溜出物中のキシレンと分離し、このキシレンを反応溶液に返流した。この反応液を以下、ポリエステルPA-1と称する。ポリエステルPA-1中に含まれるポリエステルは数平均分子量が2550で酸価が22.0mg KOH/gであった。

【0031】製造例2. 塩基性官能基を有する分散剤の合成1

攪拌機、還流管、温度計、窒素ガス導入管を備えたフラスコにキシレン150.0部、テトラブチルチタネート0.3部、オクチル酸44.0部、ε-カプロラクトン556.0部を仕込み140~160℃まで昇温した。次いで160℃のまま反応を行い、固形分が79%になった時点で反応を終了した。室温まで冷却した後、キシレン249.7部を加えて片末端にカルボキシル基を有するポリエステルAを得た。得られたポリエステルAは数平均分子量が2100、固形分が60.0%、酸価が29.0mg KOH/gであった。攪拌機、還流管、温度計、窒素ガス導入管を備えたフラスコにキシレン300.0部を仕込み130~135℃まで昇温した。グリシジルメタアクリレート390.0部、ブチルメタアクリレート210.0部、ターシャリーブチルパーオキシ-2-エチルヘキサエート36.0部の混合液を2時間かけて滴下した後、135℃で1時間重合させた。その後ターシャリーブチルパーオキシ-2-エチル

ヘキサエート3.0部をキシレン10.0部に溶解させた混合液を加え、さらに120℃、5時間重合反応を行い反応を終了した。室温まで冷却した後、キシレン51.0部を加えてポリエポキシ化合物を得た。得られたポリエポキシ化合物は、固形分が62.0%、数平均分子量が4100、エポキシ価が250.0mg KOH/gであった。

【0032】攪拌機、還流管、温度計、窒素ガス導入管を備えたフラスコに、キシレン35.7部と上記で得られたポリエステルA45.1部、及び上記で得られたポリエポキシ化合物15.7部を仕込み、120℃まで昇温し反応を行った。酸価が1mg KOH/g以下になった時点で60℃まで冷却し、ジ-n-ブチルアミン3.5部を加え、100℃まで昇温した。100℃で4~5時間反応させ、塩基性官能基を有する分散剤（以下、PB-1とする）を得た。得られた顔料分散剤1は、固形分が40.1%数平均分子量が10500でアミン価が38.5mg KOH/gであった。

【0033】製造例3. 塩基性官能基を有する分散剤の合成2

特開平4-227774記載の製造実施例に基づき合成を行った。攪拌機、還流管、温度計、窒素ガス導入管、滴下槽を備えたフラスコに、キシレン36.8部、デカノール1.0部、ナトリウムメチラート0.1部を仕込み、130~140℃まで窒素流通下で昇温した。還流状態においてε-カプロラクトン35.7部を1時間かけ滴下槽より滴下した。さらに還流状態で4時間攪拌し、140℃で30分加熱乾燥後の固形分が45%に達したのを確認し、ブチルグリシジルエーテル15.5部を1時間かけ滴下槽より滴下した。トリレンジイソシアネート4.5部を添加し30℃で2時間攪拌し、イソシアネート基が50%反応したのを確認し、2-ヒドロキシエチルメタクリレート1.5部を添加した。これを60℃まで昇温し、3時間反応を行いイソシアネート基が100%反応した時点で反応を終了した。得られたものをマクロマーAとする。

【0034】攪拌機、還流管、温度計、窒素ガス導入管を備えたフラスコに、キシレン39.0部を仕込み85℃まで昇温し、そこへ、上記で得られたマクロマーAとジメチルアミノプロピルアクリルアミド1.0部と2,2'-アゾビス（2,4ジメチルバレロニトリル）0.8部の20%溶液を別々の滴下槽より2時間をかけ滴下した。滴下後、85℃で2時間反応させ塩基性官能基を有する分散剤（以下、PB-2とする）を得た。

【0035】製造例4. 塩基性官能基を有する分散剤の合成3

特公平2-19844記載の製造実施例に基づき合成を行った。攪拌機、温度計、窒素ガス導入管を備えたフラスコに、イソノナノール2.9部、カプロラクトン97.1部、ジブチルスズラウレート0.002部を窒素

ガス流通下において混合し、1時間以内に170℃に加熱した。固形分が99.5%に達した時点で反応を終了した。無固体、融点は60～70℃のポリエステルBを得た。

【0036】攪拌機、還流管、温度計、窒素ガス導入管を備えたフラスコに、芳香族脂肪族ポリイソシアネート（酢酸ブチル中に60%）6.3部、酢酸エチルセロソルブ15部、キシレン36部を仕込み混合し、平均分子量400のポリエチレングリコール0.7部、上記で得られたポリエステルB19.6部、ジブチルスズジラウレート0.002部を加えた。全てのOH基の反応が終了した時点で、4-(2-ヒドロキシエチル)-ピリジン0.9部を加え、キシレンで反応混合物の固形分を25%とした。反応が完了するまで反応混合物を60℃で1時間攪拌した。こうして得られた塩基性官能基を有する分散剤（以下、PB-3とする）は無色透明で数平均分子量14000であった。

【0037】(B) 樹脂の合成例

製造例5. ポリエステルの合成

温度計、攪拌機、窒素導入口、還流管及び水分離器を備えた反応フラスコ内に、飽和モノカルボン酸グリシジルエーテル「カージュラーE-10」（シェル化学社製、商品名）90.0部、イソフタル酸150.0部、アジピン酸155.4部、トリメチロールプロパン45.2部、及びネオペンチルグリコール159.5部を仕込み、窒素気流下で170～230℃まで4時間かけて昇温した。230℃で2時間加熱してエステル化した後、生成する水を除去しながら更に230℃で4時間加熱してエステル化反応を続行した。その後、全仕込量に対して3%のキシレンを仕込み、230℃で樹脂酸価が11以下になるまで加熱を行った。次いで室温まで冷却した後、キシレン340.2部を加えた（以下、この混合物をポリエステルPE-1と言う）。

【0038】このポリエステルPE-1に含まれるポリエステルは、GPC（ゲル濾過ガラムクロマトグラフィー）により測定した数平均分子量が3200で、ポリエステルPE-1の固形分は60.0%、そして非固形分は40%で、水酸基価が100.0mg KOH/gの特性を有していた。

【0039】製造例6. アクリル樹脂の合成

温度計、攪拌機、窒素導入口、還流管及び滴下ロートを備えた反応フラスコ内に、キシレン348.0部を仕込

み、85℃まで昇温した。そして、メチルメタクリレート210.0部、ブチルメタクリレート143.0部、2-エチルヘキシルメタクリレート70.0部、スチレン60.0部、アクリル酸7.0部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート110.0部、アゾビスイソブチロニトリル11.0部、ジメチルアセトアミド30.0部の混合液を2時間かけて連続的に滴下した後、85℃で1時間重合させた。その後、アゾビスイソブチロニトリル1.0部をジメチルアセトアミド10.0部に溶解させた混合液を加え、更に85℃で5時間重合反応を行い反応を終了とした（以下、この反応終了液をアクリル樹脂AC-1と言う）。

【0040】生成したアクリル樹脂AC-1は、固形分が60.1%、そして非固形分は39.9%でまたそれに含まれるアクリル樹脂はGPCにより測定した数平均分子量が11000で、水酸価が79.0mg KOH/gの特性であった。

【0041】(C) 分散ペーストの合成

製造例7～13. 無機顔料分散ペーストの合成

二酸化チタン「タイオキサイドTR92（デュポン社製）」を表1に示すような配合比で製造例1で得られたPA-1、若しくは市販の分散剤「ソルスパス3000（ゼネカ社製、酸価；30～35mg KOH/g）（以下PA-2とする）」、及び「Disperbyk 110（ビッケミー社製）（以下PA-3とする）」のいずれかの酸性官能基を有する分散剤、または製造例4で得られたPB-3の塩基性官能基を有する分散剤、及び溶剤を均一に混合し、ペイントシェーカー（レッドデビル社製）で顔料を分散して（無機顔料）分散ペーストP-1～P5、PC-1～PC-2を製造した。得られた（無機顔料）分散ペーストの物性を表1に示す。

【0042】なお、表中の分散剤添加量は、顔料分散剤の固形分、すなわちそこに含まれる顔料分散性化合物に換算した添加量を示し、分散ペーストの粘度はブルックフィールド粘度計「B型粘度計」（東京計器（株）製）を用いて測定した値を示し、分散ペーストの安定性は分散ペーストを50℃で5日間貯蔵し、初期と5日後の粘度をB型粘度計で測定し、その比が2より小なるものを良好と判断した結果を示した。

【0043】

【表1】

		製造例						
		7	8	9	10	11	12	13
用いた分散剤 No.		PA-1	PA-2	PA-3	PA-1	PA-3	PB-3	PB-3
用いた樹脂 No.		PE-1	PE-1	PE-1	AC-1	AC-1	PE-1	AC-1
分散ペ-スト 配合 (%)	キシレン	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	2-メチルプロピルアルコール	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	分散剤	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
	樹脂	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5
	メタクリレート TR92	66	66	66	66	66	66	66
分散剤添加量 (%)		2	2	2	2	2	2	2
分散ペ-ストの粘度 (PS)		15.3	17.5	16.3	14.3	17	15.6	16
分散ペ-ストの安定性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
得られた分散ペ-スト No.		P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	PC-1	PC-2

【0044】製造例14～28. 有機顔料分散ペ-ストの合成

カーボンブラック「FW200 (デグッサ社製)」、銅フタロシアニンブルー「Heliogen Blue L6700F (BAS F社製)」、ジオキサジンバイオレット「Hostaperm Violet RLS (ヘキスト社製)」を、表2及び表3に示するような配合比で製造例2～4で得られたPB-1～PB-3、または市販の分散剤「Disperbyk161 (ビッケミー社製) (以下PB-4とする)」、²⁰「E FKA-46 (E FKAケミカル社製、アミン価; 17～21mg KOH/g)、以下PB-5とする)」のいずれかの塩基性官能基を有する分散剤、または製造例

1で得られたPA-1の酸性官能基を有する分散剤、及び溶剤を均一に混合し、ペイントシェーカー (レッドデビル社製) で顔料を分散して (有機顔料) 分散ペ-ストP-6～P13、PC-3～PC-6を製造した。得られた (有機顔料) 分散ペ-ストの物性を表2及び表3に示す。

【0045】なお、表中の分散剤添加量は、分散ペ-ストの粘度、分散ペ-ストの安定性は表1と同様の意味である。

【0046】

【表2】

		製造例										
		14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
用いた分散剤 No.		PB-1	PB-2	PB-3	PB-4	PB-5	PB-1	PB-1	PB-1	PB-4	PB-1	PB-1
用いた樹脂 No.		PE-1	PE-1	PE-1	PE-1	PE-1	PE-1	PE-1	PE-1	AC-1	AC-1	AC-1
分散ペ-スト 配合 (%)	キシレン	19	19	19	19	19	14.6	14.6	14.6	19	14.6	14.6
	2-メチルプロピルアルコール	18	18	18	18	18	14.6	14.6	14.6	18	14.6	14.6
	分散剤	18	18	18	18	18	12.5	12.5	12.5	18	12.5	12.5
	樹脂	29.2	29.2	29.2	29.2	29.2	33.3	33.3	33.3	29.2	33.3	33.3
	FW-200	15	15	15	15	15	—	—	—	15	—	—
	銅フタロシアニンブルー	—	—	—	—	—	25	25	—	—	25	—
	ジオキサジン	—	—	—	—	—	—	—	25	—	—	25
分散剤添加量 (%)		50	50	50	50	50	20	20	20	50	20	20
分散ペ-ストの粘度 (PS)		20.9	19.2	20.3	18.5	20.6	25.7	27.5	26.8	20.5	27.6	26.9
分散ペ-ストの安定性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
得られた分散ペ-スト No.		P-6	P-7	P-8	P-9	P-10	P-11	P-12	P-13	P-14	P-15	P-16

【0047】

【表3】

		製造例			
		25	26	27	28
用いた分散剤 No.		PA-1	PA-1	PA-1	PA-1
用いた樹脂 No.		AC-1	AC-1	PE-1	PE-1
分散ペ-スト 配合 (%)	キシレン	19	14.6	19	14.6
	2-メチルプロピルアルコール	18	14.6	18	14.6
	分散剤	18	12.5	18	12.5
	樹脂	29.2	33.3	29.2	33.3
	FW-200	15	—	15	—
	銅フタロシアニンブルー	—	25	—	25
	ジオキサジン	—	—	—	—
分散剤添加量 (%)		50	20	50	20
分散ペ-ストの粘度 (PS)		18.6	26.9	21.3	4.8
分散ペ-ストの安定性		良好	良好	良好	良好
得られた分散ペ-スト No.		PC-5	PC-6	PC-3	PC-4

【0048】 (D) 色分かれ防止の評価

実施例1～14及び比較例1～8 塗料組成物の製造
製造例7～13で得られた無機顔料分散ペ-ストと、製造例14～28で得られた有機顔料分散ペ-ストを表4～6の塗料配合に従い、溶剤、分散ペ-ストを製造した際に用いた樹脂、メラミン樹脂「ユーバン 220」⁴⁰ (固形分60%、三井東圧化学社製) 及びレベリング剤「モダフロー」 (10%キシレン溶液、モンサント社製) を混合し塗料組成物を製造した。次いで、得られた塗料組成物を、フォードカップNO. 4で粘度25秒 (25℃) になるように希釈剤シンナー (キシレン/2-メトキシプロピルアセート=1/1重量比) で釈した。厚さ0.6mmのリン酸亜鉛処理鋼板に、上記で得た各塗料組成物をスプレー塗装した後、更に流し塗りにて塗装し140℃で30分焼き付け、乾燥膜厚が約40⁵⁰ μmの各試験塗膜板を得た。得られた試験塗膜板につい

て、密着試験とスプレー塗装と流し塗り塗装の色差を観測し、色分かれ防止能を評価した。以上の結果を表4～6に示す。

【0049】なお、塗膜密着性はJIS K5400 8.5.2に従って付着試験を行い、良否を判断し、色別れはスプレ

ー塗装と流し塗り塗装の色差(△E)を色差計(ミノルタ製CR-200)で観測することにより、評価した。

【0050】

【表4】

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
用いた無機顔料分散ペースト No.		P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
用いた有機顔料分散ペースト No.		P-6	P-7	P-8	P-9	P-10	P-11	P-12	P-13
用いた分散用樹脂 No.		PE-1	PE-1	PE-1	PE-1	PE-1	PE-1	PE-1	PE-1
塗料配合 (%)	無機分散ペースト	49.1	49.1	49.1	49.1	49.1	49.1	49.1	49.1
	有機分散ペースト	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
	分散用樹脂	27	27	27	27	27	27	27	27
	メラミン樹脂	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9
	レベリング剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
塗膜密着性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
色分かれ		0.8	0.9	0.5	0.5	0.7	0.8	0.5	0.6

【0051】

【表5】

		実施例					
		9	10	11	12	13	14
用いた無機顔料分散ペースト No.		P-2	P-3	P-4	P-4	P-4	P-5
用いた有機顔料分散ペースト No.		P-6	P-6	P-14	P-15	P-16	P-14
用いた分散用樹脂 No.		PE-1	PE-1	AC-1	AC-1	AC-1	AC-1
塗料配合 (%)	無機分散ペースト	49.1	49.1	49.1	49.1	49.1	49.1
	有機分散ペースト	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
	分散用樹脂	27	27	27	27	27	27
	メラミン樹脂	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9
	レベリング剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
塗膜密着性		良好	良好	良好	良好	良好	良好
色分かれ		0.8	0.6	0.4	0.3	0.2	0.4

【0052】

【表6】

		比較例							
		7	8	9	10	11	12	13	14
用いた無機顔料分散ペースト No.		PC-1	PC-1	P-1	PC-1	PC-2	PC-2	P-4	PC-2
用いた有機顔料分散ペースト No.		PC-3	PC-4	PC-2	P-6	PC-5	PC-6	PC-5	P-14
用いた分散用樹脂 No.		PE-1	PE-1	AC-1	AC-1	AC-1	AC-1	AC-1	AC-1
塗料配合 (%)	無機分散ペースト	49.1	49.1	49.1	49.1	49.1	49.1	49.1	49.1
	有機分散ペースト	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
	分散用樹脂	27	27	27	27	27	27	27	27
	メラミン樹脂	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9
	レベリング剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
塗膜密着性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
色分かれ		3.2	2.8	2.1	2.1	3.8	2.6	2.5	2.3

【0053】表4～6よりわかるように、本発明の塩基性官能基を有する分散剤で処理された有機顔料および酸性官能基を有する分散剤で処理された無機顔料を用いて

製造した塗料組成物を塗布して得られる塗膜はこれまでの塗膜と比較すると明らかに色別れが少ないことが分かる。